

⑫ 公開特許公報(A) 平3-48603

② Int. Cl. 5
A 01 N 37/22
31/14
33/06
37/10
A 61 L 9/01
D 06 M 13/165
23/00

識別記号 廈内整理番号
8930-4H
8930-4H
8930-4H
8930-4H
M 6737-4C

◎公關 平成3年(1991)3月1日

9048-4L D 06 M 13/18
9048-4L 21/00

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁)

④発明の名称 抗菌防臭材料

◎特 項 平1-183005

②出題 平1(1989)7月14日

◎發明者 中川和誠 和歌山県和歌山市蘭部1590-48

②發明者 上田 育夫 和歌山県和歌山市園部1046-11

出 版 人 和 歌 山 峰 和歌山県和歌山市小松原通1-1

◎ 住 理人 杉本 謙德

四四

1. 発明の名称

抗颤颤舉材門

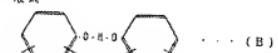
2. 特許請求の範囲

(i) 一般式



または、

— 15 —



(式(A)、(B)中、 m 、 $n = 0$ または整数、
 X = ハロゲン、Y、Z = -R、-NR₂、-COOR、-OR
 -NHCOC₂R₂ (但し、R = 水素またはアルキル基)

で表されるハロゲン置換ペシジルフェニルエーテル類、ハロゲン置換ビスフェノキシメタン類、ハロゲン置換ビスフェノキシジェチルエーテル類からなる群より選ばれた少なくとも1種の抗風防炎剤剤、基材に定着されてなる抗風防炎剤材料

3. 発明の詳細な説明

〔実務上の利用分野〕

この発明は、繊維などの基材に抗菌防臭効果が付与された抗菌防臭材料に関する。

【歴史の技術】

近年、緑膿菌、カビ類等の増殖による悪臭、髪の変色や脱色化等を防いだり、人体に対する皮膚病などの病原菌を防いだりするため、繊維等の基材に抗菌防臭加工を施した抗菌防臭材料を用いるようになってきている。特に、防臭効果に重点が置かれ、衣類や紙下などの防臭加工をはじめ、高齢化社会への移行による寝たきり老人の衛生問題等を解消するためにも、抗菌防臭材料が注目されている。

【発明が解決しようとする課題】

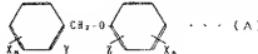
ところで、従来の抗脂肪臭材料としては、2,4-トリクロロ-2'-ヒドロキシジフェニルエーテルやオクタデシル(3-トリメトキシンシリルプロピル)アンモニウムクロライドなどの抗脂肪臭剤が繊維等の基材に定着されて形成されていたが

2,4,4'-トリクロロ-2'-ヒドロキシフェニルエーテルは、洗却時にダイオキシンが発生することが公表され、使用中止となった。一方、オクタデシル(3-トリメトキシシリルプロビル)アンモニウムクロライドは、加工時に120°C以上になると分解し、染色布が変色をおこすと言う問題がある。しかも、カチオン性を有しているため、螢光染料などのアニオン化物とのブロッキングが起こり、抗菌防臭効果が阻害されると言う傾向があり、家庭洗剤中の螢光染料によって耐洗浄性が阻害されると言う問題もある。

この発明は、このような事情に鑑みて、洗却時にダイオキシン等の有毒物質の発生がなくして安全性が高く、耐洗浄性に優れ、堅牢度の低下も少なく、かつ、染料等の変色もない抗菌防臭材料を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

この発明は、このような目的を達成するために、一般式



または、

一般式



〔式(A)〕、〔式(B)〕中、m、n = 0 または整数、
X = ハロゲン、Y、Z = -R、-NR、-COR、-OR
、-NCOCH₃、(但し、R = 水素またはアルキル基)、
M = -CH₂-、-CR₂-、-CH₂CH₂-(-O-CH₂CH₂-)。
〕で表されるハロゲン置換ベンジルフェニルエーテル類、ハロゲン置換ビスフェノキシジエチルエーテル類からなる群より選ばれた少なくとも1種の抗菌防臭剤、基材に定着されてなる抗菌防臭材料を要旨としている。

【作用】

上記構成により洗却時にダイオキシンの発生がなくなるとともに、螢光染料により抗菌防臭効果が阻害されなくなる。

【実施例】

以下に、この発明を、その実施例を參照しつつ詳しく述べる。

この発明にかかる抗菌防臭材料に用いられる基材としては、特に限定されないが、例えば、樹脂、紙、布帛、プラスチック材料等が挙げられる。

また、この発明にかかる抗菌防臭材料に用いられる上記一般式(A)または(B)で表される抗菌防臭剤としては、例えば、2,4-ジクロロフェニル、[2',4'-ジクロロベンジル]エーテル、4-クロロフェニル、[2',4'-ジクロロベンジル]エーテル、2,4-ジクロロフェニル、[4'-ジクロロベンジル]エーテル、3-メチル-4-クロロフェニル、[2',4'-ジクロロベンジル]エーテル、2-アセチルアミノ-4-クロロフェニル、[2',4'-ジクロロベンジル]エーテル、イカボキシメチルフェニル、[2',4'-ジクロロベンジル]エーテル、イカボキシエチルフェニル、[2',4'-ジクロロベンジル]エーテル、2-カボキシメチルフェニル、[2',4'-ジクロロベンジル]エーテル、2-メトキシフェニル、[2',4'-ジクロロベンジル]エーテル

ル、2-ヒドロキシフェニル、[2',4'-ジクロロベンジル]エーテル、ビス(2,4-ジクロロフェノキシ)メタン、ビス(4-メチル-4-クロロフェノキシ)メタン、ビス(4-クロロフェノキシ)ジエチルエーテル、ビス(2,4-ジクロロフェノキシ)ジエチルエーテル、ビス(3-メチル-4-クロロフェノキシ)ジエチルエーテル等が挙げられる。

これらの抗菌防臭剤は、特に限定されないが、たとえば、基材が樹脂の場合その仕上げ加工において、上記抗菌防臭剤を溶媒または乳化剤で水に乳化分散させて分散液を作製し、この分散液をバッディング法・浸漬法・スプレー法などの公知の方法により樹脂に定着させる第1の方法や、合成樹脂材料やプラスチック材料に直接内部に繋り込む第2の方法等により基材に定着することができる。このうち、第2の方法では、上記抗菌防臭剤が射出成形機や他の成形機中で浴潤した樹脂と均等に混合されるため、仕上げ加工と異なり、耐洗浄性が数段良好になる傾向にある。

上記抗菌防腐剤の基材への付着量は、0.1～1.0重量%が望ましく、第1の方法のように付着により定着させる場合には、0.1～5重量%程度、特に、0.8～3重量%程度が良く、少なく過ぎると抗菌防腐効果が弱くなり、多すぎると安全性・機械的風合・堅牢度・加工単価などの点で少し問題が出てくる。

なお、第1の方法のように付着により定着させる場合、基材に対する抗菌防腐剤の付着量の調整は、処理液濃度や塗り率の調節により行い、乾燥条件としては、通常70～200°Cで30秒ないし30分程度が好ましい。

また、耐洗浄性をさらに向上させるために、上記抗菌防腐剤と樹脂を併用するようにしてみる試験はない。この場合の樹脂としては、たとえば、樹脂系反応型樹脂（初期縮合尿素系樹脂、クリオギザール系樹脂等）、熱硬化型樹脂（縮合尿素系樹脂、メラミン系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂等）、熱可塑性樹脂（アクリル系樹脂、フェノール系樹脂、酚酸ビニル系樹脂、塩化ビニ

ル系樹脂、ステレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエーテル系樹脂等）などが挙げられる。

なお、これら樹脂のうち、縮合系反応型樹脂、熱硬化型樹脂を併用すれば、樹脂用触媒により塗膜上で強固な皮膜を形成し、上記抗菌防腐剤がマスキングされて、耐洗浄性がより向上する傾向がある。

さらに、これら樹脂とともに、樹脂加工を目的とした薬剤、たとえば、柔軟剤、溶剤剤、防炎剤、吸水剤、風化調節剤等を併用しても構わない。

（実施例1）

抗菌防腐剤として2-ヒドロキシフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテルの1.8重量%メタノル溶液のパッド液を用意し、基材としての綿プロード#40布（精緻・漂白済み）をこのパッド液に1ディップしマッグルで1ニップしてピックアップ5.6%に設ったのち、ピンテンターにて乾燥を105°C×1分間行い、抗菌防腐剤を得た。なお、布への抗菌防腐剤の付着量は、1.0%o.w.t.であった。

抗菌防腐剤として2-メトキシフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防腐剤を得た。

（実施例4）

抗菌防腐剤として2,4-ジクロロフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防腐剤を得た。

（実施例5）

抗菌防腐剤として4-クロロフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防腐剤を得た。

（実施例6）

抗菌防腐剤として2,4-ジクロロフェニル-[4'-クロロベンジル]エーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防腐剤を得た。

（実施例7）

抗菌防腐剤として2,4-ジクロロフェニル-[2'-クロロベンジル]エーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防腐剤を得た。

（実施例8）

（実施例2）

抗菌防腐剤としての2-ヒドロキシフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテルが1.0重量部（以下、「部」とのみ記す）、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル（界面活性剤）1.0部、ポリオキシエチレン誘導体（界面活性剤）5部、ブチルセロソルブ1.0部、水6.5部からなる水溶性エマルジョン物を用意し、さらに、この水溶性エマルジョン1.4部、4.0%ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素樹脂7部、5.0%塩化マグネシウム2.1部、水7.6.9部からなるパッド液を作製した。そして、基材としての綿プロード#40布（精緻・漂白済み）をこのパッド液に1ディップしマッグルで1ニップしてピックアップ7.3%に設ったのち、ピンテンターにて乾燥を105°C×1分30秒、キュアリングを155°C×1分30秒行い、抗菌防腐剤を得た。なお、布への抗菌防腐剤の付着量は、1.0%o.w.t.であった。

（実施例3）

抗菌防臭薬剤として3-メチル-4-クロロフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

(実施例9)

抗菌防臭薬剤としてビス(4-クロロフェノキシ)メタンを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

(実施例10)

抗菌防臭薬剤としてビス(2,4-ジクロロフェノキシ)メタンを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

(実施例11)

抗菌防臭薬剤としてビス(3-メチル-4-クロロフェノキシ)メタンを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

(実施例12)

抗菌防臭薬剤として2-アセチルアミノ-4-クロロフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

奥石を得た。

(実施例13)

抗菌防臭薬剤として4-カルボキシルメチルフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

(実施例14)

抗菌防臭薬剤として4-カルボキシルエチルフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

(実施例15)

抗菌防臭薬剤として2-カルボキシルメチルフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

(実施例16)

抗菌防臭薬剤としてビス(4-クロロフェノキシ)ジエチルエーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

(実施例17)

抗菌防臭薬剤としてビス(3-メチル-4-クロロフェノキシ)ジエチルエーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

(比較例1)

抗菌防臭薬剤として2,4,4'-トリクロロ-2'-ヒドロキシフェニルエーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

(比較例2)

抗菌防臭薬剤としてオクタデシル(3-4トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライドを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

板性製品衛生加工協議会指定の方法に基づいて上記の実施例1~17および比較例1, 2で得られた抗菌防臭布のそれぞれの抗歯性試験を実施した。その結果を第1表に示す。

第1表

	ハローテスト法 判定	菌数測定法 判定	シェイク法 判定
	ハローフレ 判定	増殖差 判定	減少率 判定
実施例1	5mm ○	5.10以上 ○	86.5% ○
実施例2	7mm ○	5.10以上 ○	— —
実施例3	3mm ○	5.10以上 ○	66.5% ○
実施例4	— —	4.36 ○	— —
実施例5	— —	5.10以上 ○	— —
実施例6	— —	3.36 ○	— —
実施例7	— —	5.10以上 ○	— —
実施例8	— —	3.36 ○	— —
実施例9	— —	3.36 ○	— —
実施例10	— —	5.10以上 ○	— —
実施例11	— —	5.10以上 ○	— —
実施例12	— —	5.10以上 ○	— —
実施例13	— —	5.10以上 ○	— —
実施例14	— —	4.36 ○	— —
実施例15	— —	4.36 ○	— —
実施例16	— —	5.10以上 ○	— —
実施例17	— —	5.10以上 ○	— —
比較例1	○	5.10以上 ○	4.0% X
比較例2	× 0.12	× 9.22% ○	

第1表にみるよう、実施例のものは、何れの布も抗菌防臭効果があり、しかも、薬剤による着色、藍色、皮膚など全くなかった。なお、実施例2において得られた抗菌防臭布について、5回洗濯後のハローテスト法及び菌数測定法による抗菌試験を実施したところ、ハローテスト法においては、ハロー幅が4mmで判定が○、菌数測定法においては、増減偏差が3.3%で判定が○であり、耐洗濯性も確認できた。

この発明にかかる抗菌防臭材料は上記の実施例に限定されない。たとえば、上記の実施例では、基材が綿プロード布であったが、他の天然繊維布でもよいし、合成繊維布でも構わない。また、上記の実施例では、抗菌防臭剤が1種類しか用いられていないが、2種類以上混合して用いるようにしても構わない。

【発明の効果】

この発明にかかる抗菌防臭材料は、以上のように構成されているので、抗菌防臭効果を備えていることは勿論のこと、洗却時等にダイオキシンの

発生がなく非常に安全なものである。また、藍光染料により抗菌防臭効果が阻害されないので、耐洗濯性に優れている。

特許出願人 三木理研工業株式会社
代理人 弁理士 杉本勝徳
同 弁理士 杉本勝徳

手 手 写 作 立 三 月 錄 (自光)

平成1年8月30日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成1年特許第183005号



2. 発明の名称

抗菌防臭材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所

名称 三木理研工業株式会社

代表者 三木 保二



4. 代理人

住所 大阪市天王寺区悲田院町8-22

新星和天王寺ビル Tel.06(772)6006

氏名 (7640) 杉本勝徳



5. 補正の対象

明細書

6. 補正の内容

① 明細書の第7頁第16行ないし第17行に

「クリオギザール」とあるを、「グリオギザール」と補正する。

② 明細書の第13頁第10行ないし第11行に「オクタデシル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド」とあるを、「オクタデシル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド」と補正する。

③ 明細書の第14頁の第1表を別紙のとおりに補正する。

第 1 表

	ハローテスト法		油 敷 鋼 定 法		シ メ イ ク 法	
	ハローフレーム	判定	油 減 価 差	判定	減 少 率	判定
実験例1	5 mm	○	5.10 以上	○	86.5%	○
実験例2	7 mm	○	5.10 以上	○	—	—
実験例3	3 mm	○	5.10 以上	○	66.5%	○
実験例4	—	—	4.36	○	—	—
実験例5	—	—	5.10 以上	○	—	—
実験例6	—	—	3.36	○	—	—
実験例7	—	—	5.10 以上	○	—	—
実験例8	—	—	3.36	○	—	—
実験例9	—	—	3.36	○	—	—
実験例10	—	—	5.10 以上	○	—	—
実験例11	—	—	5.10 以上	○	—	—
実験例12	—	—	5.10 以上	○	—	—
実験例13	—	—	5.10 以上	○	—	—
実験例14	—	—	4.36	○	—	—
実験例15	—	—	4.36	○	—	—
実験例16	—	—	5.10 以上	○	—	—
実験例17	—	—	5.10 以上	○	—	—
比較例1	1.2 mm	○	5.10 以上	○	4.0%	×
比較例2	6 mm	×	0.12	×	92.2%	○